

MULTILAYER TUBULAR BODY

Patent number: JP11207840
Publication date: 1999-08-03
Inventor: ABE KEIZO; HATA KAZUYUKI; KUSAKA HIROSHI;
YOSHIDA YOSHIE
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
- international: **B32B1/08; B32B27/30; B32B27/32; B32B1/00;**
B32B27/30; B32B27/32; (IPC1-7): B32B1/08;
B32B27/30; B32B27/32
- european:
Application number: JP19980015644 19980128
Priority number(s): JP19980015644 19980128

Report a data error here

Abstract of JP11207840

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer tubular body excellent in solvent resistance, chemical resistance, gas barrier properties, and interlayer adhesive properties. **SOLUTION:** An inner layer of a fluororesin layer and an outer layer of an olefin resin layer are laminated through an adhesive layer containing a copolymer A as a main component. The copolymer A is obtained by the copolymerization of a radical-polymerizable olefin resin (c) obtained by the reaction between an olefin resin (a) having at least one functional group in the molecule and a radical-polymerizable monomer (b) having a functional group reactive with the functional group of the resin (a) and an alkyl acrylate or an alkyl methacrylate (wherein, 1-8C alkyl) (d).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-207840

(43)公開日 平成11年(1999) 8 月 3 日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 3 2 B 1/08

B 3 2 B 1/08

Z

27/30

27/30

D

27/32

27/32

C

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-15644

(71)出願人 000005968

(22)出願日 平成10年(1998) 1 月28日

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 阿部 桂三

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72)発明者 畑 和行

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72)発明者 草香 央

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層管状体

(57)【要約】

【課題】 耐溶剤性、耐薬品性、及びガスバリア性に優れると共に、層間接着性に優れた多層管状体を提供する。

【解決手段】 内層としてのフッ素系樹脂層と外層としてのオレフィン系樹脂層とが、以下の共重合体(A)を主成分とする接着剤層を介して積層されてなる多層管状体。

(A)一分子中に少なくとも一個の官能基を有するオレフィン系樹脂(a)に該官能基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性単量体(b)を反応させて得られたラジカル重合性オレフィン系樹脂(c)に、アクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステル(但し、アルキル基の炭素数は1~8である。)

(d)をラジカル共重合させて得られたアクリルグラフ共重合体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内層としてのフッ素系樹脂層と外層としてのオレフィン系樹脂層とが、以下の共重合体(A)を主成分とする接着剤層を介して積層されてなることを特徴とする多層管状体。

(A) 一分子中に少なくとも一個の官能基を有するオレフィン系樹脂(a)に該官能基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性単量体(b)を反応させて得られたラジカル重合性オレフィン系樹脂(c)に、アクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステル(但し、アルキル基の炭素数は1~8である。)

(d)をラジカル共重合させて得られたアクリルグラフト共重合体

【請求項2】 接着剤層の(A)成分において、オレフィン系樹脂(a)の有する官能基がエポキシ基であり、ラジカル重合性単量体(b)の有する官能基がカルボン酸又はその無水物基である請求項1に記載の多層管状体。

【請求項3】 オレフィン系樹脂(a)がエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体であり、ラジカル重合性単量体(b)がアクリル酸である請求項2に記載の多層管状体。

【請求項4】 接着剤層の(A)成分において、オレフィン系樹脂(a)の有する官能基がカルボン酸又はその無水物基であり、ラジカル重合性単量体(b)の有する官能基が水酸基である請求項1に記載の多層管状体。

【請求項5】 オレフィン系樹脂(a)がエチレン-無水マレイン酸-エチルアクリレート共重合体であり、ラジカル重合性単量体(b)がヒドロキシアルキルアクリレートである請求項4に記載の多層管状体。

【請求項6】 接着剤層が、(A)成分に、オレフィン系樹脂(B)及び/又はアクリル系樹脂(C)を、

(A)成分100重量部に対して(B)成分と(C)成分の合計で170重量部以下の量で配合したものである請求項1乃至5のいずれかに記載の多層管状体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐溶剤性、耐薬品性、及びガスバリア性に優れると共に、層間接着性に優れた多層管状体に関し、特に、自動車燃料移送用、各種薬液移送用、及び医療用等に好適に用いられる多層管状体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、例えば、自動車車体内のガソリン移送用管として、耐ガソリン性、ガスバリア性等の面からポリアミド系樹脂製のものが用いられているが、ポリアミド系樹脂製のものはアルコール混合ガソリンに対しては、膨潤するとか、加水分解が生じる等の問題があり、この問題に解決を与える管として、例えば、ポリアミド系樹脂層とフッ素系樹脂層とをポリウレタンとフ

ッ素系樹脂との混合物からなる接着剤層を介して積層した多層管が提案されている(特表平8-511326号公報参照)。

【0003】一方、ガソリンスタンド内の埋設管として、例えば、耐溶剤性、耐薬品性、ガスバリア性等に優れるフッ素系樹脂を用い、フッ素系樹脂の内層とオレフィン系樹脂の外層とを、エチレン-エチルアクリレート共重合体、あるいは、アイオノマー樹脂とエチレン-エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体との混合物等からなる接着剤層を介して積層した多層管が提案されている(特開平9-123367号公報参照)。

【0004】しかしながら、ポリアミド系樹脂を用いる前者の例では、依然として、耐溶剤性の面で十分とは言えず、又、フッ素系樹脂を用いる後者の例では、フッ素系樹脂の内層とオレフィン系樹脂の外層との接着強度に問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたもので、従って、本発明は、耐溶剤性、耐薬品性、及びガスバリア性に優れると共に、層間接着性に優れた多層管状体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、内層としてのフッ素系樹脂層と外層としてのオレフィン系樹脂層とが、以下の共重合体(A)を主成分とする接着剤層を介して積層されてなる多層管状体、を要旨とする。

(A) 一分子中に少なくとも一個の官能基を有するオレフィン系樹脂(a)に該官能基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性単量体(b)を反応させて得られたラジカル重合性オレフィン系樹脂(c)に、アクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステル(但し、アルキル基の炭素数は1~8である。)

(d)をラジカル共重合させて得られたアクリルグラフト共重合体

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の多層管状体における内層を構成するフッ素系樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体等が挙げられる。中で、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。

【0008】本発明の多層管状体における外層を構成するオレフィン系樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1の炭素数2~8程度の α -オレフィンの単独

重合体、それらの α -オレフィンと、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2~20程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル化合物とのブロック、ランダム、又はグラフト共重合体等、具体的には、例えば、低・中・高密度ポリエチレン等（分岐状又は直鎖状）のエチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-3-メチルブテン-1共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体等のエチレン系樹脂、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体等のプロピレン系樹脂、及び、ブテン-1単独重合体、ブテン-1-エチレン共重合体、ブテン-1-プロピレン共重合体等のブテン-1系樹脂等が挙げられる。中で、エチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体等のエチレン系樹脂が好ましい。

【0009】本発明の多層管状体において、前記フッ素系樹脂の内層と前記オレフィン系樹脂の外層との接着剤層を構成する(A)成分における、一分子中に少なくとも一個の官能基を有するオレフィン系樹脂(a)としては、オレフィン系樹脂を、目的とする官能基を有する不飽和化合物で常法により変性するか、あるいは、 α -オレフィンと、目的とする官能基を有するエチレン性不飽和化合物とを常法により共重合することにより得られる。

【0010】ここで、前者変性体におけるその前駆体のオレフィン系樹脂としては、外層を構成するオレフィン系樹脂として挙げたと同様のものが挙げられる。又、後者共重合体における α -オレフィンとしては、外層を構成するオレフィン系樹脂の説明において挙げたと同様のものが挙げられる。

【0011】又、これらオレフィン系樹脂(a)が有する官能基としては、例えば、カルボン酸又はその無水物基、エポキシ基、水酸基、イソシアネート基、オキサゾリン基、カルボジイミド基等が挙げられる。

【0012】そのカルボン酸又はその無水物基を有する不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸〔尚、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸を意味するものとする。〕、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸及びその無水物、イタコン酸及びその無水物、シトラコン酸及びその無水物等が挙げられる。

【0013】又、エポキシ基を有する不飽和化合物としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3、

4-エポキシシクロヘキセニルメチル(メタ)アクリレート、マレイン酸のモノ及びジグリシジルエステル、イタコン酸のモノ及びジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノ及びジグリシジルエステル等の不飽和カルボン酸グリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のグリシジルエステル、アリルグリシジリエーテル、2-メチルアリルグリシジリエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテ等のグリシジリエーテル、p-グリシジルスチレン等のエポキシスチレン、3、4-エポキシブテン-1、3、4-エポキシ-3-メチルブテン-1等のエポキシオレフィン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド等が挙げられる。

【0014】又、水酸基を有する不飽和化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-プロペン-1-オール等のアルケニルアルコール、2-プロペン-1-オール等のアルキニルアルコール、ヒドロキシビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアクリレート-6-ヘキサノリド付加重合物等が挙げられる。

【0015】又、イソシアネート基を有する不飽和化合物としては、例えば、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルイソシアネート、ビニルイソシアネート、イソプロベニルイソシアネート等が挙げられる。

【0016】又、オキサゾリン基を有する不飽和化合物としては、例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、5-メチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、4、4-ジメチル-2-ビニル-2-オキサゾリン、2-イソプロベニル-2-オキサゾリン、4、4-ジメチル-2-イソプロベニル-2-オキサゾリン等が挙げられる。

【0017】又、カルボジイミド基を有する不飽和化合物としては、例えば、メチルビニルカルボジイミド、イソプロベニルメチルカルボジイミド等が挙げられる。

【0018】これらの中で、本発明における官能基を有するオレフィン系樹脂(a)としては、具体的には、例えば、変性体として、(無水)マレイン酸変性ポリエチレン、(無水)マレイン酸変性エチレン-プロピレン共重合体、(無水)マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、(無水)マレイン酸変性ポリプロピレン、(無水)マレイン酸変性プロピレン-エチレン共重合体、グリシジル(メタ)アクリレート変性ポリエチレン、グリシジル(メタ)アクリレート変性エチレン-プロピレン共重合体、グリシジル(メタ)アクリレート変性エチレン-酢酸ビニル共重合体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート変性ポリエチレン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート変性エチレン-プロピレン共重合体、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレ

ート変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等が、又、共重合体として、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、エチレン-ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-エチル(メタ)アクリレート-(無水)マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル-(無水)マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル-ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物等が挙げられる。中で、(無水)マレイン酸変性ポリエチレン、グリシジル(メタ)アクリレート変性ポリエチレン等の変性体、及び、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、エチレン-エチル(メタ)アクリレート-(無水)マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体等の共重合体が好ましい。

【0019】又、接着剤層を構成する(A)成分における、前記官能基を有するオレフィン系樹脂(a)に反応させる、該官能基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性単量体(b)が有する官能基としては、例えば、カルボン酸又はその無水物基、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基、オキサゾリン基、カルボジイミド基等が挙げられ、それらの官能基を有するラジカル重合性単量体(b)としては、前記官能基を有するオレフィン系樹脂(a)において挙げた不飽和化合物と同様のものが挙げられる。

【0020】前記オレフィン系樹脂(a)の有する官能基と前記ラジカル重合性単量体(b)の有する官能基との組み合わせとしては、前者官能基がカルボン酸又はその無水物基で後者官能基が水酸基、前者官能基がエポキシ基で後者官能基がカルボン酸又はその無水物基、等が好適な例として挙げられる。

【0021】本発明において、接着剤層を構成する

(A)成分における、ラジカル重合性オレフィン系樹脂(c)は、前記オレフィン系樹脂(a)に前記ラジカル重合性単量体(b)を、(a)の官能基1等量に対し

(b)の官能基の、好ましくは0.001~10等量、特に好ましくは0.01~5等量、更に好ましくは0.05~1等量を付加させて得られたものである。ラジカル重合性単量体(b)の官能基量がオレフィン系樹脂

(a)の官能基量に対し前記範囲未満では、得られるラジカル重合性オレフィン系樹脂(c)と、後述する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(d)とを共重合して得られるアクリルグラフト共重合体(A)成分として、

(メタ)アクリル酸アルキルエステル(d)の単独重合体の生成量が多くなるため好ましくない。又、ラジカル重合性単量体(b)の官能基量が前記範囲超過では、得られるラジカル重合性オレフィン系樹脂(c)と、後述する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(d)とを共重合して得られるアクリルグラフト共重合体(A)成分としてゲルが生じることとなる。

【0022】本発明において、接着剤層を構成する

(A)成分の共重合体は、前記ラジカル重合性オレフィン系樹脂(c)に(メタ)アクリル酸アルキルエステル(d)をラジカル共重合させて得られたものである。ここで、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(d)としては、そのアルキル基の炭素数が1~8の脂肪族アルコールとのエステル、具体的には、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。中で、メチルメタクリレートが好ましい。

【0023】又、ラジカル共重合に用いられる(メタ)アクリル酸アルキルエステル(d)の量は、前記ラジカル重合性オレフィン系樹脂(a)100重量部に対し、好ましくは10~500重量部、特に好ましくは20~300重量部、更に好ましくは50~300重量部である。10重量部未満では内層のフッ素系樹脂層との接着性が劣る傾向となり、又、500重量部超過では外層のオレフィン系樹脂層との接着性が劣る傾向となる。

【0024】尚、本発明においては、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル(d)と共に、(d)との合計量で40重量%以下の範囲で他の共重合性単量体が用いられてもよい。かかる他の共重合性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロニル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート等のフルオロアルキル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等の含フッ素不飽和単量体、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル、ビニルケトン、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル、エチレン、プロピ

レン、ブテン-1等の α -オレフィン等が挙げられる。

【0025】前記ラジカル重合性オレフィン系樹脂

(c)に前記(メタ)アクリル酸アルキルエステル

(d)をラジカル共重合させるには、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等の有機溶剤を反応溶媒とし、重合触媒としてベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の過氧化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物等を(メタ)アクリル酸アルキルエステル(d)に対して好ましくは0.1~10重量%、特に好ましくは1~5重量%用い、50~200℃で1~20時間加熱反応させればよい。

【0026】本発明の多層管状体における接着剤層は、前記アクリルグラフト共重合体(A)のみからなってもよいが、該(A)成分に、オレフィン系樹脂(B)及び/又はアクリル系樹脂(C)を、(A)成分100重量部に対して(B)成分と(C)成分の合計で170重量部以下の量で配合したものであるのが、多層管状体成形時の接着剤層の溶融流動性の面で好ましい。両者の合計配合量が170重量部を越えると、内層のフッ素系樹脂層との接着性が劣る傾向となる。ここで、オレフィン系樹脂(B)の配合量としては、(A)成分100重量部に対して、1~150重量部であるのが好ましく、5~100重量部であるのが特に好ましい。又、アクリル系樹脂(C)の配合量としては、1~150重量部であるのが好ましく、5~50重量部であるのが特に好ましい。更に、(B)成分と(C)成分との合計量としては、30~120重量部であるのが特に好ましく、50~110重量部であるのが更に好ましい。

【0027】尚、(B)成分のオレフィン系樹脂としては、外層を構成するオレフィン系樹脂として挙げたと同様のものが挙げられる。又、(C)成分のアクリル系樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル等の単独重合体、又はこれらの共重合体等、具体的には、例えば、ポリメチル(メタ)アクリレート、メチルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体、メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体、メチルメタクリレート-エチルメタクリレート共重合体、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体等、が挙げられる。中で、ポリメチル(メタ)アクリレートが好ましい。尚、これらアクリル系樹脂(C)の分子量は、重量平均分子量(ポリスチレン換算)で5~25万であるのが好ましく、9

~15万であるのが特に好ましい。

【0028】本発明において、接着剤層を前記(A)成分と、前記(B)成分及び/又は前記(C)成分で構成する場合には、相互の分散性の面から、これら2又は3成分を予め、Vブレンダー、リボンプレンダー、スーパーミキサー等の混合装置でドライブレンドした後、一軸又は多軸押出機、ロール、バンバリーミキサー等の混練装置で、温度120~280℃程度、スクリュウ回転数60~350rpm程度で溶融混練してペレット化して用いるのが好ましい。

【0029】本発明の多層管状体は、前記フッ素系樹脂を内層とし、前記オレフィン系樹脂を外層として、その両者が前記接着剤層を介して積層されてなる。その成形方法としては、例えば、予め成形されたフッ素系樹脂の管状体に、接着剤層、次いでオレフィン系樹脂層を順次押出ラミネートする方法、予め成形されたフッ素系樹脂の管状体に、接着剤層とオレフィン系樹脂層を共押出ラミネートする方法、予めフッ素樹脂層と接着剤層とを共押出して成形された管状体に、オレフィン系樹脂層を押出ラミネートする方法、あるいは、フッ素系樹脂層と接着剤層とオレフィン系樹脂層とを共押出して管状体を成形する方法等、従来公知の方法が挙げられる。中で、共押出成形による方法が好ましい。尚、成形時、各層には、必要に応じて、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤、充填剤等の、通常用いられる添加剤が配合されてもよい。

【0030】本発明の多層管状体の各層の厚みは、内層のフッ素系樹脂層が好ましくは0.005~5mm、特に好ましくは0.05~2mm、外層のオレフィン系樹脂層が好ましくは0.01~5mm、特に好ましくは0.1~3mm、接着剤層が好ましくは1~1000 μ m、特に好ましくは10~500 μ mである。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0032】アクリルグラフト共重合体(A)の製造
製造例1

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート、及び温度計を取り付けた反応器内に、トルエン160kg、オレフィン系樹脂(a)としてのエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(住友化学工業社製、「ボンドファースト2c」)40kg、及びヒドロキノンモノメチルエーテル104gを仕込み、空気気流下系内を110℃に昇温し溶液とした後、ラジカル重合性単量体(b)としてのアクリル酸0.61kg、及びテトラメチルアンモニウムブロミド1.044kgを添加し、同温度で8時間反応を行った。得られたラジカル重合性オレフィン系樹脂(c)溶液について、酸化測定を行った結果、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(a)のエポキシ

基の42%がアクリル酸(b)でエステル化されていた。続いて、系内を窒素置換した後、80℃に降温し、トルエン240kg、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(d)としてのメチルアクリレート60kg、及びアゾビスイソブチロニトリル360gを添加し、同温度で2時間反応を行った。更に、アゾビスイソブチロニトリル360gを追加して2時間反応させる操作を4回繰り返した。この反応液をメチルアルコール1500kg中に加えて重合生成物を沈殿させ、次いでこれを分離及び乾燥させてアクリルグラフト共重合体(A-1)を得た。

【0033】製造例2

攪拌機、還流冷却管、滴下ロート、及び温度計を取り付けた反応器内に、トルエン160kg、オレフィン系樹脂(a)としてのエチレン-無水マレイン酸-エチルアクリレート共重合体(住友化学工業社製、「ボンダインLX-4110」)40kg、及びヒドロキノンモノメチルエーテル104gを仕込み、空気気流下系内を110℃に昇温し溶液とした後、ラジカル重合性単量体(b)としての2-ヒドロキシエチルアクリレート1.423kg、及びジメチルベンジンアミン1.044kgを添加し、同温度で8時間反応を行った。得られたラジカル重合性オレフィン系樹脂(c)について、赤外吸収スペクトル分析を行った結果、エチレン-無水マレイン酸-エチルアクリレート共重合体(a)のカルボン酸基の32%が2-ヒドロキシエチルアクリレート(b)でエステル化されていた。続いて、系内を窒素置換した後、80℃に降温し、トルエン240kg、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(d)としてのメチルアクリレート60kg、及びアゾビスイソブチロニトリル360gを添加し、同温度で2時間反応を行った。更に、アゾビスイソブチロニトリル360gを追加して2時間反応させる操作を4回繰り返した。この反応液をメチルアルコール1500kg中に加えて重合生成物を沈殿させ、次いでこれを分離及び乾燥させてアクリルグラフト共重合体(A-2)を得た。

【0034】実施例1

製造例1で得られたアクリルグラフト共重合体(A-1)10kg、オレフィン系樹脂(B)としての低密度ポリエチレン(三菱化学社製、「三菱ポリエチLF480M」)1kg、及びアクリル系樹脂(C)としてのポリメチルメタクリレート(クラレ社製、「バラベットGF1000」、重量平均分子量12万)1kgとをスーパーミキサー(カワタ社製)で2分間混合した後、二軸押出機(池貝鉄工所社製、「PCM30φ」)で樹脂温

度240℃、スクリー回転数250rpmで熔融混練して組成物となし、ダイよりストランド状に押し出し、カッティングしてベレット化した。得られた組成物ベレットを30mmφ押出機で190℃で熔融混練し、一方、内層のフッ素系樹脂としてのポリフッ化ビニリデン(呉羽化学社製、「KF1000」)を40mmφ押出機で220℃で熔融混練すると共に、外層のオレフィン系樹脂としての高密度ポリエチレン(三菱化学社製、「三菱ポリエチHB330」)を50mmφ押出機で210℃で熔融混練し、これらを外径10mmの環状ダイを備えた管成形装置に導き、管状に熔融共押出して、外径10mm、内層厚み0.3mm、接着剤層厚み100μm、外層厚み0.6mm、全体厚み1.0mmの多層管状体を成形した。得られた多層管状体について、以下に示す方法で、各層間の接着性、耐薬品性、及びガスバリア性を評価し、結果を表1に示した。

【0035】接着性

多層管状体より幅2cmに切り出した試料について、内層と接着剤層間、及び外層と接着剤層間の180度ピール強度をインストロン型引張試験機にて測定した。

耐薬品性

長さ1mの管状体内を、ガソリン、メタノール、及び2重量%塩酸水溶液の各々を、40℃にて1週間にわたって循環流通させ、内層の異常を目視にて観察した。全く異常が認められなかった場合を○、膨潤、亀裂発生、変色等の異常が認められた場合を×として評価した。

ガスバリア性

長さ1mの管状体内にメタノール15重量%混合ガソリンを充填、密封し、40℃にて24時間放置した後の減量から、透過量(g/m²)を算出した。

【0036】実施例2

アクリルグラフト共重合体を製造例2で得られた共重合体(A-2)に変えた外は、実施例1と同様にして多層管状体を製造し、各層間の接着性、耐薬品性、及びガスバリア性を評価し、結果を表1に示した。

【0037】比較例1

ポリアミド12(三菱エンジニアリングプラスチック社製、「Griamid25」)を50mmφ押出機で260℃で熔融混練し、外径10mm、肉厚1.0mmの単層管状体を押出成形し、実施例1と同様にして耐薬品性、及びガスバリア性を評価し、結果を表1に併記した。

【0038】

【表1】

11
表1

	実施例1	実施例2	比較例1
<u>接着性</u>			
内層と接着剤層間の接着強度 (kg/2cm幅)	2.6	2.8	—
外層と接着剤層間の接着強度 (kg/2cm幅)	3.5	3.3	—
<u>耐薬品性</u>			
ガソリン	○	○	○
メタノール	○	○	×
2重量%塩酸水溶液	○	○	×
<u>ガスバリア性</u>			
メタノール混合ガソリン透過性 (g/m ²)	1.1	1.5	48.0

【0039】 * 及びガスバリア性に優れると共に、層間接着性に優れた
【発明の効果】本発明によれば、耐溶剤性、耐薬品性、* 多層管状体を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 吉田 芳江
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市事業所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-207840

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

B32B 1/08

B32B 27/30

B32B 27/32

(21)Application number : 10-015644

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 28.01.1998

(72)Inventor : ABE KEIZO

HATA KAZUYUKI

KUSAKA HIROSHI

YOSHIDA YOSHIE

(54) MULTILAYER TUBULAR BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multilayer tubular body excellent in solvent resistance, chemical resistance, gas barrier properties, and interlayer adhesive properties.

SOLUTION: An inner layer of a fluororesin layer and an outer layer of an olefin resin layer are laminated through an adhesive layer containing a copolymer A as a main component. The copolymer A is obtained by the copolymerization of a radical-polymerizable olefin resin (c) obtained by the reaction between an olefin resin (a) having at least one functional group in the molecule and a radical-polymerizable monomer (b) having a functional group reactive with the functional group of the resin (a) and an alkyl acrylate or an alkyl methacrylate (wherein, 1-8C alkyl) (d).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The multilayer tubular object characterized by coming to carry out the laminating of the fluororesin layer as an inner layer, and the olefin system resin layer as an outer layer through the adhesives layer which uses the following copolymers (A) as a principal component.

(A) The acrylic graft copolymer which was made to carry out radical copolymerization of acrylic-acid alkyl ester or the alkyl methacrylate ester (however, for the carbon numbers of an alkyl group to be 1-8.) (d) to the radical polymerization nature olefin system resin (c) which the radical polymerization nature monomer (b) which has this functional group and the functional group which has reactivity was made to react to the olefin system resin (a) which has the functional group of a piece at least in a monad, and was obtained, and was obtained [claim 2] The multilayer tubular object according to claim 1 whose functional group which olefin system resin (a) has is an epoxy group in the (A) component of an adhesives layer and whose functional group which a radical polymerization nature monomer (b) has is a carboxylic acid or its anhydride radical.

[Claim 3] The multilayer tubular object according to claim 2 whose olefin system resin (a) is an ethylene-glycidyl methacrylate copolymer and whose radical polymerization nature monomer (b) is an acrylic acid.

[Claim 4] The multilayer tubular object according to claim 1 whose functional group which olefin system resin (a) has is a carboxylic acid or its anhydride radical in the (A) component of an adhesives layer and whose functional group which a radical polymerization nature monomer (b) has is a hydroxyl group.

[Claim 5] The multilayer tubular object according to claim 4 whose olefin system resin (a) is an ethylene-maleic-anhydride-ethyl acrylate copolymer and whose radical polymerization nature monomer (b) is hydroxyalkyl acrylate.

[Claim 6] The multilayer tubular object according to claim 1 to 5 from which an adhesives layer blends olefin system resin (B) and/or acrylic resin (C) with the (A) component in the amount below the 170 weight sections by the sum total of the (B) component and the (C) component to the (A) component 100 weight section.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the multilayer tubular object used especially suitable for the object for motor fuel migration, the various objects for drug solution migration, medical application, etc. about the multilayer tubular object excellent in layer indirect arrival nature while it is excellent in solvent resistance, chemical resistance, and gas barrier property.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as tubing for gasoline migration for example, in an automobile car body, although the thing made of polyamide system resin is used from fields, such as gasoline-proof nature and gas barrier property The thing made of polyamide system resin receives alcohol blended gasoline. As tubing which it swells, or there are problems, like hydrolysis arises, and gives solution to this problem For example, multilayer tubing which carried out the laminating of a polyamide system resin layer and the fluororesin layer through the adhesives layer which consists of mixture of polyurethane and fluororesin is proposed (refer to Patent Publication Heisei No. 511326 [eight to] official report).

[0003] Multilayer tubing which, on the other hand, carried out the laminating of the inner layer of fluororesin and the outer layer of olefin system resin as a buried pipe in a gas station through the adhesives layer which consists of mixture of an ethylene-ethyl acrylate copolymer, or an ionomer resin and an ethylene-ethyl acrylate-maleic-anhydride copolymer etc. using the fluororesin which is excellent in solvent resistance, chemical resistance, gas barrier property, etc. is proposed (refer to JP,9-123367,A).

[0004] However, in the example of the former using polyamide system resin, it could not still say that the field of solvent resistance was enough, and the problem was in the bond strength of the inner layer of fluororesin, and the outer layer of olefin system resin in the example of the latter using fluororesin.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of the above-mentioned conventional technique, and while this invention is [therefore] excellent in solvent resistance, chemical resistance, and gas barrier property, it aims at offering the multilayer tubular object excellent in layer indirect arrival nature.

[0006]

[Means for Solving the Problem] This invention makes a summary the multilayer tubular object which comes to carry out a laminating through the adhesives layer to which the fluororesin layer as a inner layer and the olefin system resin layer as an outer layer use the following copolymers (A) as a principal component.

(A) The acrylic graft copolymer which was made to carry out radical copolymerization of acrylic-acid alkyl ester or the alkyl methacrylate ester (however, for the carbon numbers of an alkyl group to be 1-8.) (d) to the radical polymerization nature olefin system resin (c) which the radical polymerization nature monomer (b) which has this functional group and the functional group which has reactivity was made to react to the olefin system resin (a) which has the functional group of a piece at least in a monad, and was obtained, and was obtained [0007]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/01/16

JP,11-207840.A [DETAILED DESCRIPTION]

3/7 ページ

(meta) acrylamide, and 2-propene-1-ol, and 2-propyn-1-ol,], hydroxy vinyl ether, and 2-hydroxyethyl acrylate-6-hexa NORIDO addition polymerization object etc. is mentioned, for example.

[0015] Moreover, as an unsaturated compound which has an isocyanate radical, 2-isocyanate ethyl (meta) acrylate, acryloyl (meta) isocyanate, vinyl isocyanate, isopropenyl isocyanate, etc. are mentioned, for example.

[0016] Moreover, as an unsaturated compound which has an oxazoline radical, 2-vinyl-2-oxazoline, 5-methyl-2-vinyl-2-oxazoline, 4, and 4-dimethyl-2-vinyl-2-oxazoline, 2-isopropenyl-2-oxazoline, 4, and 4-dimethyl-2-isopropenyl-2-oxazoline etc. is mentioned, for example.

[0017] Moreover, as an unsaturated compound which has a carbodiimide radical, a methylvinyl carbodiimide, an isopropenyl methyl carbodiimide, etc. are mentioned, for example.

[0018] As olefin system resin (a) which has a functional group in this invention in these As a denaturation object, specifically Maleic-acid (anhydrous) denaturation polyethylene, Maleic-acid denaturation ethylene propylene rubber, a maleic-acid (anhydrous) denaturation ethylene-vinylacetate copolymer, (Anhydrous) A maleic-acid denaturation polypropylene and maleic-acid (anhydrous) denaturation propylene-ethylene copolymer, (Anhydrous) Glycidyl (meta) acrylate denaturation polyethylene, glycidyl (meta) acrylate denaturation ethylene propylene rubber, A glycidyl (meta) acrylate denaturation ethylene-vinylacetate copolymer, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate denaturation polyethylene, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate denaturation ethylene propylene rubber, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate denaturation ethylene-vinylacetate copolymer etc. again as a copolymer An ethylene-(meta) acrylic-acid copolymer, an ethylene-2-hydroxyethyl (meta) acrylate copolymer, An ethylene-glycidyl (meta) acrylate copolymer, an ethylene-polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate copolymer, An ethylene-vinyl acetate-(meta) acrylic-acid copolymer, an ethylene-ethyl (meta) acrylate-(anhydrous) maleic-acid copolymer, An ethylene-vinyl acetate-(anhydrous) maleic-acid copolymer, an ethylene-vinyl acetate-2-hydroxyethyl (meta) acrylate copolymer, The partial saponification object of an ethylene-vinyl acetate-glycidyl (meta) acrylate copolymer, an ethylene-vinyl acetate-polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate copolymer, and an ethylene-vinylacetate copolymer etc. is mentioned. Copolymers, such as denaturation objects, such as maleic-acid (anhydrous) denaturation polyethylene and glycidyl (meta) acrylate denaturation polyethylene, and an ethylene-(meta) acrylic-acid copolymer, an ethylene-glycidyl (meta) acrylate copolymer, an ethylene-ethyl (meta) acrylate-(anhydrous) maleic-acid copolymer, and an ethylene-vinyl acetate-glycidyl (meta) acrylate copolymer, are desirable in inside.

[0019] Moreover, make it react to the olefin system resin (a) in the (A) component which constitutes an adhesives layer which has said functional group. As a functional group which the radical polymerization nature monomer (b) which has this functional group and the functional group which has reactivity has For example, a carboxylic acid or its anhydride radical, a hydroxyl group, an epoxy group, an isocyanate radical, The same thing as the unsaturated compound which the oxazoline radical, the carbodiimide radical, etc. were mentioned and was mentioned in the olefin system resin (a) which has said functional group as a radical polymerization nature monomer (b) which has those functional groups is mentioned.

[0020] If it considers as the combination of the functional group which said olefin system resin (a) has, and the functional group which said radical polymerization nature monomer (b) has, a latter functional group is mentioned by the carboxylic acid or its anhydride radical, and a hydroxyl group and a former functional group are mentioned for a former functional group by the epoxy group as an example with a carboxylic acid or its anhydride radical suitable for a latter functional group etc.

[0021] In this invention, the radical polymerization nature olefin system resin (c) in the (A) component which constitutes an adhesives layer The functional group of (b) is desirable to the functional-group 1 equivalence of (a) in said radical polymerization nature monomer (b), 0.05 - 1 equivalence is made to add to said olefin system resin (a) still more preferably 0.01 to 5 equivalence especially preferably 0.001 to 10 equivalence, and it is obtained. As an acrylic graft copolymer (A) component obtained by the amount of functional groups of a radical polymerization nature monomer (b) copolymerizing the radical polymerization nature olefin

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/01/16

[Embodiment of the Invention] As fluororesin which constitutes the inner layer in the multilayer tubular object of this invention, a Pori fluoride [vinyl], polyvinylidene fluoride, polychlorotrifluoroethylene resin, and ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, an ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer, a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, a tetrafluoroethylene-propylene copolymer, a tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, etc. are mentioned, for example. The Pori vinyl fluoride and polyvinylidene fluoride are desirable in inside.

[0008] As olefin system resin which constitutes the outer layer in the multilayer tubular object of this invention For example, the homopolymers of ethylene, a propylene, butene-1, a pentene -1, a hexene -1, and a with a carbon number [of octene -1] of about two to eight alpha olefin and those alpha olefins. Other with a carbon number [of ethylene, a propylene, butene-1, the 3-methylbutene -1, a pentene -1, 4-methyl pentene -1, a hexene -1, octene -1, and decene-1 grade] of about two to 20 alpha olefins, Vinyl acetate, a vinyl chloride, an acrylic acid, a methacrylic acid, acrylic ester, A block, random, or a graft copolymer with vinyl compounds, such as methacrylic ester and styrene, etc. specifically For example, ethylene (shape of letter of branching, or straight chain) homopolymers, such as low, inside, and high density polyethylene, Ethylene propylene rubber, an ethylene-butene-1 copolymer, ethylene-3-methylbutene -1 copolymer, Ethylene-4-methyl pentene -1 copolymer, ethylene-hexene -1 copolymer, Ethylene-octene -1 copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, An ethylene-acrylic-acid copolymer, an ethylene-methacrylic-acid copolymer, Ethylene system resin, such as an ethylene-ethyl acrylate copolymer, a propylene homopolymer, Butene-1 system resin, such as propylene system resin, such as a propylene-ethylene copolymer and a propylene-ethylene-butene-1 copolymer, and a butene-1 homopolymer, a butene-1-ethylene copolymer, and a butene-1-propylene copolymer, etc. is mentioned. Ethylene system resin, such as an ethylene homopolymer and ethylene propylene rubber, is desirable in inside.

[0009] In the multilayer tubular object of this invention, it can set for the (A) component which constitutes the adhesives layer of the inner layer of said fluororesin, and the outer layer of said olefin system resin. As olefin system resin (a) which has the functional group of a piece at least in a monad, olefin system resin with the unsaturated compound which has the target functional group [whether it denaturalizes with a conventional method, and] Or it is obtained by copolymerizing an alpha olefin and the ethylene nature unsaturated compound which has the functional group made into the purpose with a conventional method.

[0010] Here, as olefin system resin of the precursor in a former denaturation object, the same thing is mentioned with having mentioned as olefin system resin which constitutes an outer layer. Moreover, the same thing is mentioned with having mentioned as an alpha olefin in a latter copolymer in explanation of the olefin system resin which constitutes an outer layer.

[0011] Moreover, as a functional group which these olefins system resin (a) has, a carboxylic acid or its anhydride radical, an epoxy group, a hydroxyl group, an isocyanate radical, an oxazoline radical, a carbodiimide radical, etc. are mentioned, for example.

[0012] as the unsaturated compound which has the carboxylic acid or its anhydride radical — an acrylic acid (meta) — [— in addition, an acrylic acid (meta) shall mean an acrylic acid and a methacrylic acid] A crotonic acid, a fumaric acid, a maleic acid and its anhydride, an itaconic acid and its anhydride, a citraconic acid, its anhydride, etc. are mentioned.

[0013] moreover, as an unsaturated compound which has an epoxy group For example, glycidyl (meta) acrylate, 3, 4-epoxy cyclohexenyl methyl (meta) acrylate, Monochrome and diglycidyl ester of the monochrome of a maleic acid and diglycidyl ester, and an itaconic acid.

Unsaturated-carboxylic-acid glycidyl ester, such as monochrome of an allyl compound succinic acid, and diglycidyl ester, The glycidyl ester of p-styrene carboxylic acid, allyl glycidyl ether, Glycidyl ether, such as 2-methyl allyl-glycidyl-ether and styrene-p-glycidyl ETE, Epoxy olefins, such as epoxy styrene [such as p-glycidyl styrene,], 3, 4-epoxy-butene-1, 3, and 4-epoxy-3-methyl-butene-1, vinyl cyclo HESEMMONO oxide, etc. are mentioned.

[0014] Moreover, as an unsaturated compound which has a hydroxyl group, an alkynyl alcohol [such as alkenyl alcohol, such as hydroxyalkyl (meta) acrylate, such as 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, and 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, N-methylol

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/01/16

JP,11-207840.A [DETAILED DESCRIPTION]

4/7 ページ

system resin (c) obtained and the acrylic-acid (meta) alkyl ester (d) mentioned later under in said range to the amount of functional groups of olefin system resin (a), since the amount of generation of the homopolymer of acrylic-acid (meta) alkyl ester (d) increases, it is not desirable. Moreover, gel will arise as the radical polymerization nature olefin system resin (c) with which the amount of functional groups of a radical polymerization nature monomer (b) is obtained by said excess of the range, and an acrylic graft copolymer (A) component obtained by copolymerizing the acrylic-acid (meta) alkyl ester (d) mentioned later.

[0022] In this invention, the copolymer of the (A) component which constitutes an adhesives layer carries out radical copolymerization of the acrylic-acid (meta) alkyl ester (d) to said radical polymerization nature olefin system resin (c), and is obtained. here — as acrylic-acid (meta) alkyl ester (d) — the carbon number of the alkyl group — ester with the fatty alcohol of 1-8 — specifically, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, etc. are mentioned. Methyl methacrylate is desirable in inside.

[0023] moreover, the amount of the acrylic-acid alkyl ester (d) used for radical copolymerization (meta) — said radical polymerization nature olefin system (resin a) 100 weight section — receiving — desirable — the 10 - 500 weight section — especially — desirable — the 20 - 300 weight section — it is the 50 - 300 weight section still more preferably. It becomes the inclination for an adhesive property with the fluororesin layer of a inner layer to be inferior, and becomes the inclination for an adhesive property with the olefin system resin layer of an outer layer to be inferior, by excess of the 500 weight sections under at 10 weight sections.

[0024] In addition, in this invention, other copolymeric monomers may be used in 40 or less % of the weight of the range with the total quantity with (d) with the aforementioned (meta) acrylic-acid alkyl ester (d). As other starting copolymeric monomers, for example An acrylic acid (meta), 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, Hydroxyalkyl (meta) acrylate, such as 2-hydroxy butyl (meta) acrylate, Dialkylamino alkyl (meta) acrylate, such as diethyl aminomethyl (meta) acrylate and diethylaminoethyl (meta) acrylate, Glycidyl (meta) acrylate, acrylamide (meta), acrylonitrile (meta), Trifluoro ethyl (meta) acrylate, tetrafluoro propyl (meta) acrylate, Hexafluoro butyl (meta) acrylate, octafluoropentyl (meta) acrylate, Fluoro alkyl (meta) acrylate, such as heptadeca fluoro nonyl (meta) acrylate and heptadeca fluoro DESHIRU (meta) acrylate, Fluorine-containing partial saturation monomers, such as trifluoro ethylene, tetrafluoroethylene, and vinyl fluoride and vinylidene fluoride, Alpha olefins, such as aromatic series vinyl, such as vinyl ether, such as vinyl acetate, a vinyl chloride, ethyl vinyl ether, butyl vinyl ether, and hexyl vinyl ether, a vinyl ketone, styrene, and alpha methyl styrene, ethylene, a propylene, and butene-1, etc. are mentioned.

[0025] In order to carry out radical copolymerization of the aforementioned (meta) acrylic-acid alkyl ester (d) to said radical polymerization nature olefin system resin (c) Toluene, a xylene, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, Organic solvents, such as butyl acetate and a cellosolve acetate, are used as a reaction solvent. As a polymerization catalyst Benzoyl peroxide, Peroxides, such as di-t-butyl peroxide and a cumene hydroperoxide, To acrylic-acid (meta) alkyl ester (d), preferably, azo system compounds, such as azobisisobutyronitril, etc. are used one to 5% of the weight preferably, and should just carry out a pyrogenetic reaction at 50-200 degrees C especially 0.1 to 10% of the weight for 1- 20 hours.

[0026] Although the adhesives layer in the multilayer tubular object of this invention may consist of said acrylic graft copolymer (A), it is desirable to blend olefin system resin (B) and/or acrylic resin (C) with a ** (A) component in the amount below the 170 weight sections by the sum total of the (B) component and the (C) component to the (A) component 100 weight section in respect of the melting fluidity of the adhesives layer at the time of multilayer tubular object shaping. If both sum total loadings exceed the 170 weight sections, it will become the inclination for an adhesive property with the fluororesin layer of a inner layer to be inferior. Here, it is desirable that it is the 1 - 150 weight section to the (A) component 100 weight section as loadings of olefin system resin (B), and it is desirable that it is especially the 5 - 100 weight section. Moreover, as loadings of acrylic resin (C), it is desirable that it is the 1 - 150 weight section, and it is desirable that it is especially 5 - 50 weight section. Furthermore, as the total quantity of the (B) component and the (C) component, it is desirable that it is especially the 30 -

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/01/16

120 weight section, and it is still more desirable that it is the 50 - 110 weight section. [0027] In addition, the same thing is mentioned with having mentioned as olefin system resin of the (B) component, as olefin system resin which constitutes an outer layer. As acrylic resin of the (C) component, for example Moreover, an acrylic acid (meta), Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, Glycidyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, Homopolymers, such as acrylamide, N-methylol (meta) acrylamide, and acrylonitrile (meta), or these copolymers (Meta) Specifically For example, a poly methyl (meta) acrylate and methyl methacrylate-methyl acrylate copolymer, **, such as a methyl methacrylate-ethyl acrylate copolymer, methyl methacrylate-ethyl methacrylate copolymer, polyacrylonitrile, and acrylonitrile-methyl methacrylate copolymer, are mentioned. Poly methyl (meta) acrylate is desirable in inside. In addition, as for the molecular weight of these acrylic resin (C), it is desirable that it is 50,000-250,000 in weight average molecular weight (polystyrene conversion), and it is desirable that it is especially 90,000-150,000.

[0028] In this invention, in constituting an adhesives layer from an aforementioned (A) component, and the aforementioned (B) component and/or the aforementioned (C) component From the field of mutual dispersibility, beforehand, after carrying out the dryblend of these [2] or the three components with mixed equipments, such as V blender, a ribbon blender, and a super mixer, with kneading equipments, such as one shaft or a multi-screw extruder, a roll, and a Banbury mixer It is desirable to carry out melting kneading, to pelletize and to use with the temperature of about 120-280 degrees C, and a screw speed 60 - 350rpm extent. [0029] The multilayer tubular object of this invention makes said fluororesin a inner layer, and it comes to carry out the laminating of the both through said adhesives layer by making said olefin system resin into an outer layer. As the shaping approach, on the tubular object of fluororesin fabricated beforehand, for example An adhesives layer, the approach of subsequently carrying out the extrusion lamination of the olefin system resin layer one by one, How to carry out the co-extrusion lamination of an adhesives layer and the olefin system resin layer at the tubular object of fluororesin fabricated beforehand, Well-known approaches, such as the approach of carrying out the extrusion lamination of the olefin system resin layer or the approach of co-extruding a fluororesin layer, an adhesives layer, and an olefin system resin layer, and fabricating a tubular object, are conventionally mentioned to the tubular object which co-extruded the fluororesin layer and the adhesives layer beforehand, and was fabricated. The approach by co-extrusion molding is desirable in inside. In addition, additives usually used, such as an antioxidant, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, lubricant, an antistatic agent, a flame retarder, a coloring agent, and a bulking agent, may be blended with each class if needed at the time of shaping. [0030] 0.005-5mm, especially preferably, 0.05-2mm and the olefin system resin layer of an outer layer are desirable, 0.01-5mm, the fluororesin layer of a inner layer is desirable and 1-1000 micrometers of thickness of each class of the multilayer tubular object of this invention are [it is especially desirable, 0.1-3mm and an adhesives layer are desirable, and] 10-500 micrometers especially preferably. [0031] [Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to the following examples, unless the summary is exceeded. [0032] Example of manufacture manufacture 1 agitator of an acrylic graft copolymer (A), a reflux cooling pipe, in a dropping funnel and the reactor furnished with a thermometer, toluene 160kg, the ethylene-glycidyl methacrylate copolymer (the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make —) as olefin system resin (a) "Bond first 2c" 40kg and hydroquinone monomethyl ether 104g are taught. After carrying out the temperature up of the inside of the bottom system of an air air current to 110 degrees C and considering as a solution, 0.61kg [of acrylic acids as a radical polymerization nature monomer (b)] and tetramethylammonium bromide 1.044kg was added, and the reaction was performed at this temperature for 8 hours. About the obtained radical polymerization nature olefin system resin (c) solution, as a result of performing oxidation measurement, 42% of the epoxy group of an ethylene-glycidyl methacrylate copolymer (a) was

esterified with the acrylic acid (b). Then, after carrying out the nitrogen purge of the inside of a system, the temperature was lowered at 80 degrees C, toluene 240kg, methyl acrylate 60kg as acrylic-acid (meta) alkyl ester (d), and azobisisobutyronitril 360g were added, and the reaction was performed at this temperature for 2 hours. Furthermore, actuation of having added azobisisobutyronitril 360g and making it reacting for 2 hours was repeated 4 times. This reaction mixture is added into methyl alcohol 1500kg, the polymerization product was settled, subsequently this was separated and dried, and the acrylic graft copolymer (A-1) was obtained. [0033] In example of manufacture 2 agitator, a reflux cooling pipe, a dropping funnel, and the reactor furnished with a thermometer the ethylene-maleic-anhydride-ethyl acrylate copolymer (the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make —) as toluene 160kg and olefin system resin (a) "Bonder in LX-4110" 40kg and hydroquinone monomethyl ether 104g are taught. After carrying out the temperature up of the inside of the bottom system of an air air current to 110 degrees C and considering as a solution, 2-hydroxyethyl acrylate 1.423kg as a radical polymerization nature monomer (b) and dimethyl benzene amine 1.044kg were added, and the reaction was performed at this temperature for 8 hours. About the obtained radical polymerization nature olefin system resin (c), as a result of performing infrared-absorption-spectrum analysis, 32% of the carboxylic-acid radical of an ethylene-maleic-anhydride-ethyl acrylate copolymer (a) was esterified by 2-hydroxyethyl acrylate (b). Then, after carrying out the nitrogen purge of the inside of a system, the temperature was lowered at 80 degrees C, toluene 240kg, methyl acrylate 60kg as acrylic-acid (meta) alkyl ester (d), and azobisisobutyronitril 360g were added, and the reaction was performed at this temperature for 2 hours. Furthermore, actuation of having added azobisisobutyronitril 360g and making it reacting for 2 hours was repeated 4 times. This reaction mixture is added into methyl alcohol 1500kg, the polymerization product was settled, subsequently this was separated and dried, and the acrylic graft copolymer (A-2) was obtained. [0034] 10kg (A-1) of acrylic graft copolymers obtained in the example 1 of example 1 manufacture, the low density polyethylene (the Mitsubishi Chemical make —) as olefin system resin (B) the polymethylmethacrylate (the Kuraray Co., Ltd. make —) as "Mitsubishi polyethylene LF480M" 1kg and acrylic resin (C) "a parapet GF 1000" and weight average molecular weight 120,000, after mixing 1kg for 2 minutes by the super mixer (Kawata Mfg. make) Melting kneading was carried out by the resin temperature of 240 degrees C, and screw-speed 250rpm with the twin screw extruder (the Ikegai place company make, "PCM30phi"), and from the constituent, and nothing and a die, it extruded in the shape of a strand, it cut, and pelletized. While carrying out melting kneading of the obtained constituent pellet at 190 degrees C with 30mmphi extruder and, carrying out melting kneading of the polyvinylidene fluoride (the Kureha chemistry company make, "KF1000") as fluororesin of a inner layer at 220 degrees C with 40mmphi extruder on the other hand the high density polyethylene (the Mitsubishi Chemical make —) as olefin system resin of an outer layer Carry out melting kneading of "the Mitsubishi polyethylene HB one 330" at 210 degrees C with 50mmphi extruder, and lead these to tubing equipment equipped with the annular die with an outer diameter of 10mm, and melting co-extrusion is carried out at the shape of tubing. The multilayer tubular object with the outer diameter of 10mm, the inner layer thickness of 0.3mm, the adhesives bed depth of 100 micrometers, an outer layer thickness [of 0.6mm], and a whole thickness of 1.0mm was fabricated. About the acquired multilayer tubular object, the approach shown below estimated the adhesive property between each class, chemical resistance, and gas barrier property, and the result was shown in Table 1 by it. [0035] About the sample started in width of face of 2cm from the adhesive multilayer tubular object, the 180-degree Peel reinforcement between a inner layer and an adhesives layer and between an outer layer and an adhesives layer was measured with the Instron mold tension tester. Circulation circulation of a gasoline, a methanol, and each of a 2-% of the weight hydrochloric-acid water solution was carried out for the tubular inside of the body with a chemical-resistant die length of 1m over one week at 40 degrees C, and the abnormalities of a inner layer were observed visually. The case where abnormalities, such as O, swelling, crack initiation, and discoloration, were accepted in the case where abnormalities are not accepted at all was evaluated as x.

The 15 % of the weight mixed gasoline of methanols was filled up with and sealed to the tubular inside of the body with a gas barrier property die length of 1m, and the amount of transparency (g/m2) was computed from the loss in quantity after leaving it at 40 degrees C for 24 hours. [0036] The outside which changed the example 2 acrylic graft copolymer into the copolymer (A-2) obtained in the example 2 of manufacture manufactured the multilayer tubular object like the example 1, evaluated the adhesive property between each class, chemical resistance, and gas barrier property, and showed the result in Table 1. [0037] Melting kneading of the example of comparison 1 polyamide 12 (the Mitsubishi engineering-plastics company make, "Grilamid25") was carried out at 260 degrees C with 50mmphi extruder, extrusion molding of the monolayer tubular object with an outer diameter [of 10mm] and a thickness of 1.0mm was carried out, chemical resistance and gas barrier property were evaluated like the example 1, and the result was written together to Table 1. [0038]

[Table 1]
表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
透過性 内層と接着剤層間の接着強度 (kg/2cm幅) 外層と接着剤層間の接着強度 (kg/2cm幅)	2. 6 3. 5	2. 8 3. 3	— —
耐薬品性 ガソリン メタノール 2 重量%塩酸水溶液	○ ○ ○	○ ○ ○	○ × ×
ガスバリア性 メタノール混合ガソリン透過性 (g/h ¹)	1. 1	1. 5	48. 0

[0039]
[Effect of the Invention] According to this invention, while excelling in solvent resistance, chemical resistance, and gas barrier property, the multilayer tubular object excellent in layer indirect arrival nature can be offered.